

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-119635

(43)Date of publication of application : 14.05.1996

---

(51)Int.Cl.

C01G 49/08

---

(21)Application number : 06-288848

(71)Applicant : TODA KOGYO CORP

(22)Date of filing : 27.10.1994

(72)Inventor : KUROKAWA HARUMI

---

### (54) PRODUCTION OF GRANULAR FINE MAGNETITE PARTICLES

#### (57)Abstract:

PURPOSE: To make magnetite particles uniform in particle size by heating an alkaline suspension contg. granular fine goethite particles and colloidal ferrous hydroxide.

CONSTITUTION: An alkali hydroxide other than  $\text{NH}_4\text{OH}$  is added to an aq. soln. of an alkali carbonate other than  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  by 0.1-0.3mol per 1mol alkali carbonate to prepare an aq. alkali soln. An aq. ferrous salt soln. is mixed with  $\geq 1.0$  equiv. of the aq. alkali soln. based on the amt. of  $\text{Fe}^{2+}$  and they are brought into a reaction in a nonoxidizing atmosphere to prepare a suspension of an iron-contg. precipitate having 0.3-0.6mol/l concn. of  $\text{Fe}^{2+}$ . This suspension is stirred at 50-65°C for 30-360min in a nonoxidizing atmosphere, a water-soluble silicate is added to the suspension by 0.5-5.0at.% (expressed in terms of Si) of the amt. of  $\text{Fe}^{2+}$  and they are brought into a reaction at 50-60°C in a flow of oxygen-contg. gas to form granular fine goethite particles. An aq. ferrous salt soln. and an aq. alkali hydroxide soln. are then added to the suspension in a nonoxidizing atmosphere and the resultant alkaline suspension of  $\geq \text{pH}11$  contg. fine goethite particles and colloidal ferrous hydroxide is stirred under heating at 40-100°C.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.01.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or

application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3389939

[Date of registration] 17.01.2003

[Number of appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-119635

(43) 公開日 平成8年(1996)5月14日

(51) Int.Cl.<sup>4</sup>  
C 0 1 G 49/08

識別記号  
A  
B

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平6-288848

(22) 出願日 平成6年(1994)10月27日

(71) 出願人 000166443

戸田工業株式会社

広島県広島市西区横川新町7番1号

(72) 発明者 黒川 晴己

広島県広島市中区舟入南4丁目1番2号戸

田工業株式会社創造センター内

(54) 【発明の名称】 粒状マグネタイト微粒子粉末の製造法

(57) 【要約】

【目的】 B E T比表面積値が大きく、しかも、粒度分布に優れた粒状マグネタイト微粒子粉末が工業的に得られる製造法を提供する。

【構成】 第一鉄塩水溶液と炭酸アルカリ及び水酸化アルカリを併用したアルカリ水溶液とを反応させて鉄含有沈澱物を含む懸濁液とし、この懸濁液を非酸化性雰囲気下において50～65℃の温度範囲にて30～360分間維持攪拌し、次いで、当該懸濁液に水溶性ケイ酸塩を添加し、50～60℃の温度範囲にて液中に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより粒状ゲータイト微粒子を生成させ、次いで、非酸化性雰囲気とし、この液中に第一鉄塩水溶液と水酸化アルカリ水溶液とを投入して反応させて40～100℃の温度範囲で加熱攪拌することによって粒状マグネタイト微粒子を得る。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 第一鉄塩水溶液とアルカリ水溶液とを非酸化性雰囲気下で反応させて鉄含有沈澱物を含む懸濁液とするにあたり、

アンモニア水を除く水酸化アルカリを炭酸アンモニウムを除く炭酸アルカリの水溶液中及び前記懸濁液のいずれかの液中に添加するとともに、当該水酸化アルカリの添加量を当該炭酸アルカリ1molに対して0.1~0.3molの範囲とし、前記両アルカリの総和量を前記第一鉄塩水溶液中の $Fe^{2+}$ に対して1.0当量を越える量として、しかも、前記第一鉄塩水溶液中の $Fe^{2+}$ が前記懸濁液中に0.3~0.6mol/lの濃度範囲に含まれるようにすることによって前記鉄含有沈澱物を含む懸濁液とし、

この懸濁液を50~65℃の温度範囲且つ非酸化性雰囲気下で30~360分間維持攪拌し、

次いで、当該懸濁液中に水溶性ケイ酸塩を前記第一鉄塩水溶液中の $Fe^{2+}$ に対してSi換算で0.5~5.0原子%添加した後、50~60℃の温度範囲にて液中に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより粒状ゲータイト微粒子を生成させ、

次いで、非酸化性雰囲気とし、この液中に第一鉄塩水溶液と水酸化アルカリ水溶液とを投入して反応させて前記粒状ゲータイト微粒子と水酸化第一鉄コロイドとを含むpH値が11を越えるアルカリ性懸濁液とし、当該懸濁液を非酸化性雰囲気において40~100℃の温度範囲で加熱攪拌することによって粒状マグネタイト微粒子を生成させることを特徴とする粒状マグネタイト微粒子粉末の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、BET比表面積値が40~80m<sup>2</sup>/gであって、粒度が均斉である粒状マグネタイト微粒子粉末の製造法に関する。

【0002】本発明に係る粒状マグネタイト微粒子粉末の主な用途は、磁性インク用、磁性トナー用材料粒子粉末であり、また、大気やガス中の硫黄酸化物、硫化水素及び窒素酸化物等の吸着剤、脱臭剤であり、また、各種触媒用の材料粉末である。

## 【0003】

【従来の技術】近年、コンピュータの端末記録装置やファクシミリ等の高速記録が要求される分野でインクジェット方式という印刷技術が注目されている。

【0004】このインクジェット方式は、染料など溶解性の高い物質を用いて製造されたインクを孔径約数10μm程度のごく微細なノズルから噴出させ、噴出したインクの液滴を帯電させて、電場を制御することによって液滴の飛翔方向を任意に偏向し、記録紙の上に任意のパターンを描くものである。

【0005】近時、上記電場を制御する方式に比べ、磁

2

場による制御が容易であることからインクジェット方式において磁性インキを用い、磁場を制御することによってインクの液滴の飛翔方向を任意に偏向することが提案され実用化されつつある。

【0006】磁性インクは、一般に、黒色を有する磁性粒子として周知である粒状マグネタイト粒子をビヒクル中に分散混合させて製造されるが、該粒状マグネタイト粒子は、固体粒子としてビヒクル中に分散されており、しかも、インクに適当な磁性を付与する為には含有量を相当程度高めなければならない為、ノズルの目詰まりを生じやすいという問題が指摘されており、また、粒状マグネタイト粒子は比重が大きい為、ノズルから噴出されたインクの液滴が飛翔せずに落下するという問題も指摘されている。

【0007】磁性インクの上記問題を解決する為には、粒子サイズが出来るだけ微粒子であって、粒度が均斉である粒状マグネタイト粒子が強く要求されている。

【0008】また、静電潜像の現像法の一つとして、キャリアを使用せずに樹脂中に粒状マグネタイト粒子粉末を混合分散させた複合体粒子を現像剤として用いる所謂一成分系磁性トナーによる現像法が広く知られ、汎用されている。

【0009】近時、複写機器の高性能化、殊に、解像度を高める為に現像剤である磁性トナーの小粒径化が進んでおり、その為樹脂中に混合分散させる粒状マグネタイト粒子粉末もまた従来から汎用されている0.1~0.2μm程度の粒子サイズでは個々の磁性トナー中に均一に混合分散させることが困難となっている。そこで、個々の磁性トナー中に粒状マグネタイト粒子を均一に混合分散させる為には粒子サイズがより微細な、殊に、0.1μm未満の微粒子であって、粒度が均斉であるマグネタイト粒子が強く要求されている。

【0010】一方、大気やガス中の硫黄酸化物、硫化水素及び窒素酸化物等は大気汚染の元凶であり、特に、硫黄酸化物や硫化水素等は、大気汚染源としてのみではなく、鉄を用いた構造物や橋梁の大気による腐食に直接関与しており、また、窒素酸化物等は光化学スモッグの誘因となるなどの為、硫黄酸化物、硫化水素及び窒素酸化物等の発生抑制や発生源からの除去の為の努力が日夜行われている。

【0011】しかしながら、産業の発達に伴う燃焼炉の増大や自動車の普及により大量の排ガスが排出されており、種々の対策が採られているが未だ不十分なのが現状であり、ガス中の硫黄酸化物、硫化水素及び窒素酸化物等の吸着能に優れた吸着剤や脱臭剤の開発が強く要望されている。

【0012】この事実は、例えば、日本化学会発行「日本化学会誌」(1985年)第2315頁の「……都市における大気中の窒素酸化物濃度は、種々の対策が実施されてもいまだ低下しないばかりでなく漸増の傾向さえ

見え、窒素酸化物除去の努力がますます重要である。…」なる記載の通りである。

【0013】硫黄酸化物、硫化水素及び窒素酸化物等の吸着能に優れた吸着剤は現在最も要求されているところであるが、活性炭、シリカゲル、ゼオライト等の公知の吸着剤は、硫黄酸化物、硫化水素及び窒素酸化物等の吸着剤としてはまだ不十分であることが指摘されている。

【0014】この事実、例えば、日本化学会発行「日本化学会誌」(1978年)第665頁の「…二酸化硫黄を吸着除去するために、活性炭をはじめ各種の金属酸化物などの無機化合物が研究されてきたが、吸着能力、選択性、再生法などにお問題があり、新しい吸着剤の開発が望まれている。…」なる記載及び前出「日本化学会誌」(1985年)第2315頁の「…一般的吸着剤である活性炭、シリカゲルおよびゼオライトは $\text{NO}_2$ には有効ではあるが、 $\text{NO}$ を吸着する能力は十分でない。このため、 $\text{NO}$ に対する吸着能の高い物質の開発が望まれている。…」なる記載の通りである。

【0015】マグネタイト粒子粉末が硫黄酸化物、硫化水素及び窒素酸化物等に対する吸着能に優れていることが見い出され、注目を浴びている。この事実、例えば、特開平4-83531号公報の「… $\text{NO}_x$ や $\text{SO}_x$ や $\text{O}_2$ ガス等の有害ガスや、 $\text{NH}_3$ をはじめとする窒素化合物ガス、 $\text{H}_2\text{S}$ をはじめとするカルボキシル基系ガス、酢酸をはじめとするカルボン酸系ガス等を含有する汚染空気を清浄化する、空気清浄材として、あるいは燃焼排ガス、有害ガスの清浄材として使用することができる…食品鮮度保持剤としても使用することができる。…」なる記載の通りである。

【0016】硫黄酸化物、硫化水素及び窒素酸化物等を対象とする吸着剤は、その表面に対象物を吸着させるものであるから、吸着剤の比表面積が大きくなる程吸着能が増すので、吸着剤は出来るだけ微細であることが要求される。この事実、例えば、前出「日本化学会誌」(1980年)第681頁の「…固体表面の気体分子吸着の研究においては、表面積の大きい粉体を用いることが多い。…」なる記載の通りである。

【0017】また、各種触媒に用いられる材料粉末についても前述した吸着剤と同様に出来るだけ比表面積が大きいたことが要求される。例えば、日刊工業新聞社発行「工業触媒」(昭和41年)第4頁の「…触媒選択の第1は活性の大きい触媒を選ぶことにある。…」なる記載、同「工業触媒」第62頁の「…固体触媒では当然有効な表面積の広いことが望ましい。したがって粉体あるいは多孔性の状態で使用される。…」なる記載及び(株)技術情報協会発行「顔料分散技術」(1993年)第18頁の「…粒子が小さくなればなるほど…粒子の化学的活性度は大きくなる。…」なる記載の通りである。

【0018】吸着剤や触媒として用いられるマグネタイ

ト粒子粉末に関する先行技術としては、前掲特開平4-83531号公報及び特開平5-131020号公報や特開平5-163023号公報などが挙げられる。

【0019】前記磁性インク用、磁性トナー用材料粉末として用いられるマグネタイト粒子粉末に関する先行技術としては、特開平4-204949号公報や特開平5-339010号公報などが挙げられる。

【0020】

【発明が解決しようとする課題】従来、粒状マグネタイト粒子を製造する方法としては、①硫酸第一鉄等の第一鉄塩水溶液と水酸化ナトリウム、炭酸ナトリウム等のアルカリ性水溶液とを混合して得られた $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 又は $\text{FeCO}_3$ 等の鉄含有沈澱物を含む水溶液に60~100℃の温度範囲において酸化性ガスを通気する方法(例えば、特公昭44-668号公報、特公昭49-35520号公報)、②硫酸第一鉄等の第一鉄塩水溶液と硫酸第二鉄等の第二鉄塩水溶液を用い、 $\text{Fe}^{2+}:\text{Fe}^{3+}$ が1:2となる混合鉄水溶液を調整し、該混合鉄水溶液中に $\text{NaOH}$ 等のアルカリ性水溶液を1当量以上添加して50~100℃の温度範囲で加熱混合する、所謂、共沈法、③含水酸化第二鉄粒子又は酸化第二鉄粒子と水酸化第一鉄とを $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ が略1:2程度の割合で含むアルカリ性懸濁液を加熱する方法(特公昭48-27200号公報、米国特許2631085号)等が知られている。

【0021】即ち、前出①の方法による場合には、特公平2-33655号公報の「… $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 懸濁液を適当な温度下に空気酸化するときは、強磁性 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子を得ることができるが、この方法により得られる $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子の粒径は平均粒径、…一般には1000Å~2000Åであり…」なる記載の通り、生成マグネタイト粒子は、一般に0.1μm以上と粒子サイズが大きく、0.1μm未満の微細粒子を得ることが困難であり、また、粒度が均質な粒子とは言い難いものである。

【0022】前出②の方法による場合には、前出特公平2-33655号公報の「…第一鉄塩と、第二鉄塩との混合水溶液にアルカリを添加し、次式に従って $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子を製造することは良く知られているが…目的物である $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 粒子の粒径は100Åよりも小さくなり…」なる記載の通り、0.01μm未満の微粒子が得られるがあまりに微細すぎる為にビヒクル又は樹脂中への混合分散が困難となり、また、粒度が不均質なものである。

【0023】前出③の方法による場合には、0.1μm以上の大きな粒子サイズの粒状マグネタイト粒子が得られやすい。

【0024】また、通常、第一鉄塩水溶液とアルカリ水溶液とを反応させて鉄含有沈澱物を含む懸濁液とし、この懸濁液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うこと

により、含水酸化鉄粒子を生成させ、濾別、水洗、乾燥して含水酸化鉄粒子粉末を得、この含水酸化鉄粒子粉末を脱水、還元してマグネタイト粒子粉末を得るという方法によっても製造されている。

【0025】この製造法によって得られる含水酸化鉄粒子の粒子形状は、針状や紡錘状である。針状や紡錘状の含水酸化鉄粒子を脱水、還元して得られるマグネタイト粒子の粒子形状もまた針状や紡錘状である。これら針状や紡錘状を呈した粒子を加熱処理した場合には、粒子形状が崩れたり、粒子間の焼結によって変化が起きる。例えば、(株)総合技術センター発行「磁性材料の開発と磁粉の高分散化技術」(昭和57年)第8頁の「…加熱温度が高くなると…一般の焼結体にみられるように小さい空孔が集まって出来た大きい空孔が生成する。…空孔のために針状粒子の強度が弱く、…同時に粒子間の焼結がおり、凝集体となって分散性も悪くなる。…」なる記載の通りである。

【0026】また、上記以外の含水酸化鉄粒子粉末の製造法として、特公昭63-13941号公報に記載の紡錘状を呈したゲータイト粒子粉末の製造法が挙げられ、これは第一鉄塩水溶液と炭酸アルカリ水溶液とを反応させて $\text{FeCO}_3$ を含む懸濁液とし、この懸濁液を酸化反応に水可溶性ケイ酸塩を添加し、液中に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行なうことにより紡錘状を呈したゲータイト粒子を生成させる方法であり、この方法による場合には、軸比(長軸径/短軸径-以下、単に「軸比」という。)が1.5乃至1.0程度のゲータイト粒子が得られてはいるが、まだ粒径は0.15 $\mu\text{m}$ 程度以上である。

【0027】尚、特公昭51-12318号公報、特公昭51-16039号公報、特公昭51-21639号公報及び特公昭51-21640号公報等に記載されているゲータイト粒子は、軸比が5以下の紡錘状粒子であり、平均粒子径が50~200 $\text{\AA}$ の微細な粒子が得られているが、それぞれの公報中に記載されている各実施例からそれぞれ軸比が3程度の紡錘状を呈した粒子である。

【0028】また、粒状のゲータイト粒子粉末としては、特開昭60-141625号公報に記載の微細粒状の $\alpha$ -オキシ水酸化鉄(出願人注:ゲータイトである。)が挙げられ、水可溶性ケイ酸塩、炭酸アンモニウム及び苛性アルカリの共存下で、第一鉄塩水溶液の酸化反応を行うことにより同公報の「実施例2」及び「実施例3」において「0.1 $\mu$ 以下」の粒状ゲータイト微粒子が得られている。しかし、同公報の「実施例1」の「第1図」に示されているように粒度分布が不均質なものである。

【0029】前掲特開平4-83531号公報に記載されている $\text{FeO}$ と $\text{Fe}_2\text{O}_3$ とを主成分とする原料物質は、ダストやスケールスラグであり、均質な粒度分布が

得られ難く、任意の粒子サイズとすることも困難である。

【0030】また、前掲特開平5-131020号公報に記載されているマグネタイト粒子の製造法は記載されていない。

【0031】また、前掲特開平5-163023号公報に記載されている酸素欠陥マグネタイト粒子は、加水分解性鉄塩の水溶液中にコアとなる球状重合体を分散せしめてから球状重合体-酸化鉄複合粒子を得、この複合粒子を加熱処理、還元することにより得るという複雑な方法により得られている。

【0032】前掲特開平4-204949号公報には、第二鉄塩原料に針状マグヘマイト粒子を用いて針状マグネタイト粒子を得ているが、針状の粒子形状を活かす用途に用いる場合にはよいが、分散性においては針状であるがゆえに問題である。

【0033】前掲特開平5-339010号公報には、比表面積値が50~200 $\text{m}^2/\text{g}$ である含水酸化第二鉄粒子又は酸化第二鉄粒子を第二鉄塩原料として用いており、比表面積値が200 $\text{m}^2/\text{g}$ を越える場合には、0.1 $\mu\text{m}$ 未満のマグネタイト微粒子を得ることは困難であると記載されている。

【0034】粒子サイズが出来るだけ微粒子であって、粒度が均斉である粒状マグネタイト粒子は現在最も要求されているところであるが、前出の方法による場合には、これら諸特性を満足する粒状マグネタイト微粒子粉末は未だ得られていない。

【0035】そこで、本発明は、BET比表面積値が40~80 $\text{m}^2/\text{g}$ であって、粒度が均斉である粒状マグネタイト微粒子を得られる製造法を技術的課題とする。

【0036】

【課題を解決するための手段】前記技術的課題は、次の通りの本発明方法によって達成できる。

【0037】即ち、本発明は、第一鉄塩水溶液とアルカリ水溶液とを非酸化性雰囲気下で反応させて鉄含有沈澱物を含む懸濁液とするにあたり、アンモニウム水を除く水酸化アルカリを炭酸アンモニウムを除く炭酸アルカリの水溶液中及び前記懸濁液のいずれかの液中に添加するとともに、当該水酸化アルカリの添加量を当該炭酸アルカリ1 $\text{mol}$ に対して0.1~0.3 $\text{mol}$ の範囲とし、前記両アルカリの総和量を前記第一鉄塩水溶液中の $\text{Fe}^{2+}$ に対して1.0当量を越える量として、しかも、前記第一鉄塩水溶液中の $\text{Fe}^{2+}$ が前記懸濁液中に0.3~0.6 $\text{mol/l}$ の濃度範囲で含まれるようにすることによって前記鉄含有沈澱物を含む懸濁液とし、この懸濁液を50~65 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲且つ非酸化性雰囲気下で30~360分間維持攪拌し、次いで、当該懸濁液中に水可溶性ケイ酸塩を前記第一鉄塩水溶液中の $\text{Fe}^{2+}$ に対してSi換算で0.5~5.0原子%添加した後、50~60 $^{\circ}\text{C}$ の温度範囲にて液中に酸素含有ガスを通気して酸

化反応を行うことにより粒状ゲータイト微粒子を生成させ、次いで、非酸化性雰囲気とし、この液中に第一鉄塩水溶液と水酸化アルカリ水溶液とを投入して反応させて前記粒状ゲータイト微粒子と水酸化第一鉄コロイドとを含むpH値が11を越えるアルカリ性懸濁液とし、当該懸濁液を非酸化性雰囲気において40～100℃の温度範囲で加熱攪拌することによって粒状マグネタイト微粒子を生成させることからなる粒状マグネタイト微粒子粉末の製造法である。

【0038】本発明の構成をより詳しく説明すれば次の通りである。

【0039】先ず、本発明に係る粒状マグネタイト微粒子粉末の前駆体粒子となる粒状ゲータイト微粒子粉末の生成について述べる。

【0040】本発明において使用される第一鉄塩水溶液としては、硫酸第一鉄水溶液、塩化第一鉄水溶液等を挙げることができる。

【0041】また、第一鉄塩水溶液の量は、反応濃度として、0.3～0.6mol/lの範囲である。0.3mol/l未満の場合には、反応濃度がうすく工業的ではない。0.6mol/lを越える場合には、得られる粒状ゲータイト微粒子の粒度分布が広がる。好ましくは0.4～0.5mol/lである。

【0042】本発明においては、第一鉄塩水溶液とアルカリ水溶液とを反応させて鉄含有沈澱物を含む懸濁液を得る場合には、非酸化性雰囲気で行う。その理由としては、生成するゲータイト粒子の短軸方向の成長抑制が施されないうちに、酸化性雰囲気下で酸化反応がはじまりゲータイト粒子が生起することは避けなければならない。

【0043】非酸化性雰囲気とするには、反応容器内に不活性ガス(N<sub>2</sub>ガスなど)又は還元性ガス(H<sub>2</sub>ガスなど)を通気すればよい。

【0044】本発明において使用される炭酸アルカリとしては、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等を挙げることができる。また、炭酸アルカリは、あらかじめ水に溶解して水溶液として使用することが第一鉄塩水溶液とを反応させることから好ましい。尚、炭酸アンモニウムは前記鉄含有沈澱物を含む懸濁液を非酸化性雰囲気下で維持攪拌する時に、炭酸アンモニウムが反応分解してアンモニウム塩がNH<sub>3</sub>ガスとなって反応系外に排出されるので使用することはできない。

【0045】また、反応液のpH値をアルカリ領域とするので、NH<sub>3</sub>ガスがCO<sub>2</sub>ガスよりも先に系外に排出されて反応における化学的平衡がくずれ、得られる粒状ゲータイト微粒子の粒度分布が不均一となり、特に温度が50℃を越えると粒状マグネタイトが混在することもある。また、NH<sub>3</sub>ガスの排出が激しいとアンモニア臭が問題となるので使用することは避けなければならない。

【0046】本発明において使用される水酸化アルカリとしては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等を挙げることができる。また、水酸化アルカリは、あらかじめ水に溶解して水溶液として使用してもよく、炭酸アルカリ水溶液中又は前記鉄含有沈澱物を含む懸濁液中に添加して攪拌・溶解してもよい。尚、アンモニア水は前記炭酸アンモニウムと同様の理由により使用することはできない。

【0047】本発明においては、炭酸アルカリと水酸化アルカリとの両アルカリを併用し、水酸化アルカリは、炭酸アルカリ水溶液中及び前記鉄含有沈澱物を含む懸濁液中のいずれかの液中に添加する。非酸化性雰囲気下で維持攪拌を開始した後に添加した場合には、得られる粒状ゲータイト粒子の粒子径が大きくなるので、本発明の目的である微粒子化が達成できない。

【0048】また、水酸化アルカリの添加量は、当該炭酸アルカリ1molに対して0.1～0.3molの範囲である。0.1mol未満でもよいが、本発明の目的とするものは得られ難い。0.3molを越える場合には、粒状ゲータイト微粒子中に粒状マグネタイト粒子が混在することもあるので好ましくない。粒状ゲータイト微粒子中にマグネタイトが混在した場合には、本発明における粒状マグネタイト微粒子を生成する場合において均質な粒度分布が得られなくなる。好ましい範囲としては、0.15～0.2molである。

【0049】また、両アルカリの総量は、使用する第一鉄塩水溶液中のFe<sup>2+</sup>に対して1.0当量を越える量である。1.0当量以下の場合には、得られる粒状ゲータイト微粒子中に多量の硫黄分が含まれるようになるので好ましくない。好ましくは1.0当量を越え2.0当量以下である。2.0当量を越えてもよいが過剰のアルカリを使用する必要性はない。より好ましくは1.3～1.7当量である。尚、この場合の酸化反応時の反応溶液のpH値は7.0～11.0の範囲であり、好ましくは8.0～10.0の範囲である。

【0050】本発明における前記鉄含有沈澱物を含む懸濁液を非酸化性雰囲気下で維持攪拌する温度は、50～65℃の温度範囲である。50℃未満の場合には、当該懸濁液中のCO<sub>2</sub>ガスの反応系外への排出を十分に行うことができないため、生成するゲータイト粒子の短軸方向の成長抑制が十分ではなく、微粒子化も不十分となる。65℃を越える場合には、粒状ゲータイト微粒子中に粒状マグネタイト粒子が混在することがある。粒状ゲータイト微粒子中にマグネタイトが混在した場合には、本発明における粒状マグネタイト微粒子を生成する場合において均質な粒度分布が得られなくなる。好ましい温度範囲は50～55℃である。

【0051】本発明における前記鉄含有沈澱物を含む懸濁液を非酸化性雰囲気下で維持攪拌する時間は、30～360分間である。30分間未満の場合には、当該懸濁

液中のCO<sub>2</sub>ガスの反応系外への排出を十分に行うことができないため、生成するゲータイト微粒子の短軸方向の成長抑制が十分でなく、微粒子化も不十分となる。360分間を越えてもよいが、いたずらに長時間とする必要性はない。好ましい範囲は60~240分間である。

【0052】非酸化性雰囲気は、前記非酸化性雰囲気と同様であればよい。尚、非酸化性雰囲気下で維持攪拌することによって、生成するゲータイト粒子の短軸方向の成長抑制を行うのであるから、酸化性雰囲気下で維持攪拌を行うと酸化反応がはじまりゲータイト粒子が生起することで短軸方向の抑制効果が不十分となるので避けなければならない。

【0053】本発明において使用される水可溶性ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム等を挙げることができる。

【0054】水可溶性ケイ酸塩の添加量は、第一鉄塩水溶液中のFe<sup>2+</sup>に対してSi換算で0.5~5.0原子%である。0.5原子%未満の場合には、得られる粒状ゲータイト粒子の粒子径が大きくなり、5.0原子%を越える場合には、得られる粒状ゲータイト粒子中に不要の塩として存在することになるので好ましくない。好ましい範囲としては1.5~3.5原子%である。

【0055】水可溶性ケイ酸塩の添加時期は、前記維持攪拌終了後から酸化反応を開始するまでの間である。前述の通り、維持攪拌により生成するゲータイト粒子の短軸方向の成長抑制を行うのであるから、維持攪拌が終了して酸化反応を開始する15分前乃至酸化反応開始直前までの間が好ましい。より好ましくは5分前乃至酸化反応開始直前までの間である。酸化反応が開始された後に添加する場合には、酸化反応の開始によりすでにゲータイト粒子の針状粒子が生起しており、得られるゲータイト粒子も粒状でなく、軸比のある米粒状を呈した粒子となる。

【0056】また、水可溶性ケイ酸塩をあらかじめ炭酸アルカリ水溶液中又は水酸化アルカリ水溶液中に添加・混合して使用した場合には、非酸化性雰囲気下で維持攪拌して生成するゲータイト粒子の短軸方向の成長抑制を行う効果が得られ難く、微粒子化が不十分となる。

【0057】尚、水可溶性ケイ酸塩は、水に溶解した水溶液として添加することが当該懸濁液中にすばやくかつ均一に攪拌・分散させることから好ましい。

【0058】本発明における酸化反応時の温度は、50~60℃の温度範囲である。50℃未満の場合には、得られる粒状ゲータイト微粒子の結晶性が不十分であるため、粒状マグネタイト微粒子の生成に支障が生じる。60℃を越える場合には、得られる粒状ゲータイト微粒子中に粒状マグネタイト粒子が混在することがある。粒状ゲータイト微粒子中にマグネタイトが混在した場合には、本発明における粒状マグネタイト微粒子を生成する場合において均質な粒度分布が得られなくなる。好まし

くは50~55℃の温度範囲である。

【0059】本発明における酸化手段は、酸素含有ガス（例えば空気）を液中に通気することにより行う。また、必要により機械的攪拌を伴ってもよい。

【0060】本発明に係る粒状マグネタイト微粒子粉末の前駆体粒子となる粒状ゲータイト微粒子粉末は、平均粒子径が0.01~0.03μmであり、BET比表面積値が200~300m<sup>2</sup>/gである。200m<sup>2</sup>/g未満の場合には、目的とする効果が得られない。300m<sup>2</sup>/gを越える場合には、目的とする生成物が得られない。好ましい範囲は、平均粒子径が0.012~0.02μmであり、BET比表面積値が220~270m<sup>2</sup>/gである。

【0061】また、粒状ゲータイト微粒子粉末は、粒状ゲータイト微粒子粉末中の全Feに対してSi換算で0.5~5.0原子%のケイ素化合物を含有する。0.5原子%未満の場合には、得られる粒状ゲータイト微粒子粉末のBET比表面積値が200m<sup>2</sup>/g以上とはならないので、目的の微粒子粉末が得られない。5.0原子%を越える場合には、ケイ素化合物が得られる粒状ゲータイト微粒子粉末中に不要の塩として存在することになるので好ましくないと共に、均一な組成を形成し難くなる。

【0062】次に、本発明に係る粒状マグネタイト微粒子の生成について述べる。

【0063】本発明に係る粒状マグネタイト微粒子の前駆体粒子としては、前記粒状ゲータイト微粒子を用いる。

【0064】本発明における第一鉄塩水溶液としては、前記硫酸第一鉄、塩化第一鉄などを挙げることができる。

【0065】第一鉄塩水溶液の投入量は、粒状ゲータイト微粒子に対してFeに換算して17.0~38.0重量%である。17.0重量%未満の場合には、十分なマグネタイト化ができず黒色度も不十分であり、38.0重量%を越える場合には、未反応の水酸化第一鉄コロイドが混入することがある。好ましい範囲は25.0~36.0重量%である。

【0066】本発明における水酸化アルカリ水溶液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、アンモニア水などを挙げることができる。

【0067】本発明における粒状ゲータイト微粒子を含む反応液中に、第一鉄塩水溶液と水酸化アルカリ水溶液とを投入して反応させて得られる粒状ゲータイト微粒子と水酸化第一鉄コロイドとを含む懸濁液はpH値が11を越えるアルカリ性である。pH値が11未満の場合には、反応時間が長くなり、また、未反応のゲータイト微粒子が残存することがある。また、アルカリ性である理由は、酸性では十分に水酸化第一鉄コロイドが生成せず、第一鉄塩が残存するため好ましくない。好ましいp



H値としては12~13.5の範囲である。

【0068】尚、粒状ゲータイト微粒子を生成した後の粒状ゲータイト微粒子を含む反応溶液は、一度、水洗して反応液中の残存する炭酸アルカリを除去してから水酸化アルカリ水溶液を投入することが好ましい。また、残存する炭酸アルカリを除去せずに水酸化アルカリ水溶液を投入することもできるが、その場合には相当量の水酸化アルカリ水溶液を懸濁液中に投入することにより当該懸濁液のpH値を11を超える値とすることができる。

【0069】本発明においては、懸濁液を40~100℃の温度範囲で加熱攪拌する。40℃未満の場合には、反応性が十分ではなくマグネタイト化が困難である。100℃を超える場合には、オートクレーブなどの装置を必要とするために工業的ではない。

【0070】また、加熱攪拌する場合の雰囲気は、非酸化性雰囲気である。酸化性雰囲気の場合には、水酸化第一鉄コロイドの酸化が起こり粒状ゲータイト微粒子のマグネタイト化が阻害されることがある。

【0071】尚、粒状マグネタイト微粒子粉末を得るための濾別、水洗、乾燥は常法に従って行えばよい。

【0072】また、粒状ゲータイト微粒子の生成時に、特性向上を目的として通常添加されるP、Al、Zn、Ni、Cu、Co、Mn及びCr等の水可溶性塩を添加することもできる。これら添加する前記各塩の添加量は、第一鉄塩水溶液中の $Fe^{2+}$ に対して各塩の元素換算で1.0~20.0原子%である。

【0073】

【作用】前述した通りの構成を採る本発明の作用は次の通りである。

【0074】先ず、前駆体粒子となるゲータイト粒子について述べる。

【0075】第一鉄塩水溶液とアルカリ水溶液とを反応させて鉄含有沈殿物を含む懸濁液とし、該懸濁液中酸素含有ガスを通気して酸化反応を行うことにより得られるゲータイト粒子は、通常、針状を呈しており軸比も2程度以上を有する粒子である。

【0076】そこで、本発明者は、粒状ゲータイト微粒子を得ようとする場合には、軸比の成長を極力抑制して軸比が認められない程小さくすることにより、例えば、軸比を1.0±0.2程度にすることにより粒状ゲータイト微粒子が得られると考えた。

【0077】前掲特公昭63-13941号公報には、酸化反応前に水可溶性ケイ酸塩を添加することによって、得られるゲータイト粒子の長軸方向の粒子径の成長を抑制できることが示されている。しかし、同公報記載の方法によって得られる紡錘型を呈したゲータイト粒子粉末は、前述した通り、軸比が1.5乃至1.0程度であるが、粒径は0.15μm程度以上であり、本発明の目的とする微粒子とは言えないものである。

【0078】本発明者の行った実験結果によれば、非酸

化性雰囲気下で維持攪拌する以前に水可溶性ケイ酸塩を添加した場合には、その後に、非酸化性雰囲気下で維持攪拌して酸化反応を行っても生成するゲータイト粒子の短軸方向の成長抑制を行う効果が得られ難く、微粒子化が不十分となり、また、水可溶性ケイ酸塩によるゲータイト粒子の長軸方向の成長抑制作用によって、むしろ短軸方向の成長を促す現象が起こっていることを確認している。

【0079】一方、前掲特開昭60-141625号公報に記載の方法では、反応濃度が0.225mol/l程度以下と非常に薄い濃度であり、また、反応温度を50℃以下としているが、同公報の各「実施例」の反応温度は「20℃」であり、好ましい範囲を10~25℃であるとしている。

【0080】しかし、このような反応濃度と反応温度で生成された粒状ゲータイト微粒子は、前述した通り、同公報の「実施例1」の「第1図」に示されているように粒度分布に優れているとはいえないものである。しかも、この程度の反応濃度と反応温度では、生産性と季節的な水温を考慮した場合には工業的であるとはいえない。

【0081】また、同公報中の「……炭酸アンモニウム以外の炭酸塩と苛性アルカリの共存下で酸化反応を実施しても本発明における目的とする効果は期待し得ない。……」なる記載に関しては、本発明者の実験結果によれば、アルカリ水溶液に炭酸アンモニウムを用いるとアンモニア成分である $NH_3$ がガス化して大気中に排出されるため、得られる粒状ゲータイト微粒子の粒度分布が悪くなることを確認している。これは、水酸化アルカリにアンモニア水を用いた場合にも同様である。

【0082】本発明者は、以上述べた通り、先行技術を十分に検討した結果、酸化反応前に水可溶性ケイ酸塩を添加する方法や炭酸アルカリと水酸化アルカリとの両アルカリを併用する方法だけでは、粒度分布に優れた粒状ゲータイト微粒子が得られないことを知った。

【0083】そこで、優れた粒度分布を有する粒状ゲータイト微粒子を得るためには、生成するゲータイト粒子の長軸径方向だけでなく短軸方向の成長も抑制する必要があると考え、種々検討した結果、炭酸アルカリと水酸化アルカリとを併用すると共に、鉄含有沈殿物を含む懸濁液を50~65℃の温度範囲且つ非酸化性雰囲気下で一定時間維持攪拌した後に水可溶性ケイ酸塩を添加し、その後に酸化反応を行うことにより、生成するゲータイト粒子の長軸方向の成長は勿論短軸方向の成長も抑制できることを見出したのである。

【0084】本発明方法において、短軸方向の粒子径の成長を抑制することができる理由を、本発明者は、次のように考えている。

【0085】即ち、通常の紡錘状を呈したゲータイト粒子を生成する反応においては、第一鉄塩水溶液と炭酸ア

ルカリ水溶液とを中和反応させることにより $\text{FeCO}_3$ を含む懸濁液が生成する。アルカリが1.0当量を越える場合には、懸濁液中の $\text{FeCO}_3$ が反応・変化して $\text{Fe}(\text{OH})_2$ となり、さらに反応して $\text{FeOOH}$ （ゲータイト）粒子が生成されるが、この酸化反応途中の反応液中においては $\text{FeCO}_3$ と $\text{Fe}(\text{OH})_2$ とが共存しており、 $\text{FeCO}_3$ の比率が高いと生成される $\text{FeOOH}$ 粒子の短軸方向の粒子径が成長して粒子の中央部がふくらんでいる軸比を有する紡錘状を呈した粒子となるものと推定できる。

【0086】本発明者は、上記酸化反応における $\text{FeCO}_3$ が反応・変化する際に生じる $\text{CO}_2$ がガス化して反応系外に排出されていることに注目し、この $\text{CO}_2$ ガスを酸化反応が行われるより以前に反応系外に排出させることを試みた。

【0087】前記酸化反応が行われる以前の懸濁液中の $\text{FeCO}_3$ を、非酸化性雰囲気下で維持攪拌することにより、当該懸濁液中の $\text{FeCO}_3$ を反応させて $\text{CO}_2$ ガスとして反応系外に排出させるということは、 $\text{FeCO}_3$ の一部が $\text{Fe}(\text{OH})_2$ に変化して $\text{FeCO}_3$ に対する $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の比率が高くなることを意味している。このようにして得られた $\text{FeCO}_3$ に対する $\text{Fe}(\text{OH})_2$ の比率が高い当該懸濁液に酸素含有ガスを通気して酸化反応を行った結果、炭酸アルカリ系の反応の特徴である紡錘状を呈したゲータイト粒子の短軸側のふくらみ部分が小さくなった。これは短軸方向の粒子成長が抑制された結果と考えられる。

【0088】また、炭酸アルカリに水酸化アルカリを添加して両アルカリを併用することにより、 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ のアルカリ比率を高めることができるので、更に、短軸方向の成長を抑制することができたものと考えられる。

【0089】このように、炭酸アルカリに水酸化アルカリを添加して両アルカリを併用することと、当該懸濁液を非酸化性雰囲気下で維持攪拌する方法とによって生成するゲータイト粒子の短軸方向の成長を抑制すると共に、維持攪拌後の当該懸濁液中に、生成するゲータイト粒子の長軸方向の成長を抑制する水可溶性ケイ酸塩を添加してから酸化反応を行うことにより、本発明に係る粒度分布に優れた粒状ゲータイト微粒子を得ることができたのである。

【0090】これは、両アルカリを併用する方法、非酸化性雰囲気下で維持攪拌する方法及び水可溶性ケイ酸塩を添加して酸化反応を行う方法の相乗効果によるものといえる。

【0091】次に、粒状ゲータイト微粒子を前駆体粒子として本発明に係る粒状マグネタイト微粒子の生成について述べる。

【0092】粒状ゲータイト微粒子から粒状マグネタイト微粒子を生成する反応においては、例えば、前出特開

平5-32422号公報の「……反応性の高いレピドロサイト粒子が反応して粒状マグネタイト核粒子を生成し、次いで、反応性の低いゲータイト粒子が反応して既に析出している前記粒状マグネタイト核粒子の粒子表面で成長反応が生起する……」なる記載の通り、これまでは反応性の低いゲータイト粒子のみを用いてマグネタイト粒子を生成することはあまりなかった。

【0093】しかし、本発明においてはBET比表面積値が $200 \sim 300 \text{ m}^2/\text{g}$ と大きいことに起因して、

前述した通り、前出「顔料分散技術」の「……粒子が小さくなればなるほど……粒子の化学的活性度は大きくなる。……」なる記載の通り、活性度の大きな粒状ゲータイト微粒子を用いているので、後出実施例に示されるように容易に粒状マグネタイト微粒子を生成することができるのである。

【0094】

【実施例】次に、実施例及び比較例により、本発明を説明する。

【0095】実施例及び比較例におけるBET比表面積値は、MONOSORB MS-11型（QUATACHROME社製）で測定した値で示した。

【0096】粒子の粒子径、軸比（球形性の目安とし、軸比が $1.0 \pm 0.2$ 以内のものを粒状又は球状に優れているとする。）は、いずれも電子顕微鏡写真から測定した数値の平均値で示した。

【0097】粒子の粒度分布は、以下の方法により求めた幾何標準偏差値（ $\sigma_g$ ）で示した。即ち、12万倍の電子顕微鏡写真に写っている粒子350個の粒子径を測定し、その測定値から計算して求めた粒子の実際の粒子径と個数から統計学的手法に従って対数正規確率紙上に横軸に粒子の粒子径を、縦軸に等間隔にとった粒子径区間のそれぞれに属する粒子の累積個数を百分率でプロットする。そして、このグラフから粒子の個数が50%及び84.13%のそれぞれに相当する粒子径の値を読みとり、幾何標準偏差値（ $\sigma_g$ ）＝個数50%の時の長軸径（ $\mu\text{m}$ ）／個数84.13%の時の粒子径（ $\mu\text{m}$ ）に従って算出した値で示した。

【0098】ゲータイト粒子又はマグネタイト粒子に含有されるSi量は蛍光X線分析により測定した。また、その他元素の含有量も蛍光X線分析により測定した。

【0099】マグネタイト粒子粉末の磁気特性は、「振動試料磁力計VSM-3S-15」（東英工業（株）製）を使用し、外部磁場5kOeまでかけて測定した。

【0100】吸着容量は、実施例及び比較例で得られた粒子粉末を加圧成形し、破碎して $10 \sim 20 \text{ mesh}$ に粒度をそろえたものを試料として、約0.4gをカラムに充填して循環式吸着速度評価装置（「化学工業資料」vol.20, No.4, (1985)第14頁記載の評価方法）にセットし、次に、濃度5ppmの硫化水素含有の試験ガス10lの入ったテドラバックを当該装置に

取り付けた。続いて、流量 $5\text{ l/min}$ の割合で試験ガスを試料カラムに通気して循環させた。循環している試験ガスを120分後にサンプリングし、サンプリングした試験ガス中の硫化水素含有濃度をガスクロマトグラフィー法で測定した値で示した。尚、120分後の吸着容量が少ないほど吸着能に優れている。

【0101】＜ゲータイト粒子粉末の製造＞

実施例1～4、比較例1

【0102】実施例1

毎分50 lの割合で $\text{N}_2$ ガスを流して非酸化性雰囲気  
保持された反応容器なかに、 $2.12\text{ mol/l}$ の $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 水溶液14 l及び $0.53\text{ mol/l}$ の $\text{NaOH}$ 水溶液10 l（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ に対し $0.178\text{ mol}$ に該当する。）を添加（ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 及び $\text{NaOH}$ の総和量は、第一鉄塩水溶液中の $\text{Fe}^{2+}$ に対し1.76当量に該当する。）した後、 $1.33\text{ mol}$ の $\text{Fe}^{2+}$ を含む第一鉄塩水溶液15 l（反応濃度は $0.5\text{ mol/l}$ に該当する。）を添加・混合し、温度 $50^\circ\text{C}$ において鉄含有沈殿物を含む懸濁液とした。

【0103】上記鉄含有沈殿物を含む懸濁液中に、引き  
続き、 $\text{N}_2$ ガスを毎分50 lの割合で吹き込みながら、この懸濁液の温度を $53^\circ\text{C}$ とし、120分間維持攪拌した。次いで、 $1.0\text{ mol/l}$ のケイ酸ナトリウム0.5 l（第一鉄塩水溶液中の $\text{Fe}^{2+}$ に対しSi換算で2.5原子%に該当する。）を添加した。

【0104】続いて、当該懸濁液中に、温度 $50^\circ\text{C}$ にお

いて毎分150 lの空気を90分間通気して黄褐色沈殿粒子を生成させた。尚、空気通気中におけるpH値は、9.3～9.5であった。

【0105】得られた黄褐色沈殿を抜き取り、濾別、水洗、乾燥して得られた黄褐色粒子粉末は、X線回折の結果、ゲータイトであり、図1に示す電子顕微鏡写真（ $\times 50000$ ）から明らかな通り、軸比が1.0の粒状を呈した粒子からなり、粒子径が $0.016\text{ }\mu\text{m}$ 、幾何標準偏差値 $\sigma_g$ が0.83と粒度分布に優れたものであった。また、BET比表面積値が $203\text{ m}^2/\text{g}$ であり、粒状ゲータイト微粒子粉末に含まれるSiは0.76重量%であった。

【0106】実施例2～4、比較例1

第一鉄塩水溶液の濃度、炭酸アルカリ水溶液の種類、濃度及び使用量、水酸化アルカリ水溶液の有無、種類、濃度及び使用量、第一鉄塩水溶液中の $\text{Fe}^{2+}$ に対するアルカリ比、反応濃度、反応容器の雰囲気（非酸化性雰囲気の有無）、温度及び維持攪拌時間、水可溶性ケイ酸塩の種類、添加量及び添加時期、水可溶性金属塩の有無、種類、添加量及び添加時期並びに酸化反応における反応温度及び空気通気量を種々変化させた以外は、実施例1と同様にしてゲータイト粒子を生成した。

【0107】この時の主要製造条件及び諸特性を表1乃至表3に示す。

【0108】

【表1】

| ゲ ー タ イ ト 粒 子 の 生 成     |                  |                   |               |            |                                 |               |            |            |               |            |                |                               |                  |              |                   |           |
|-------------------------|------------------|-------------------|---------------|------------|---------------------------------|---------------|------------|------------|---------------|------------|----------------|-------------------------------|------------------|--------------|-------------------|-----------|
| 鉄 含 有 沈 澱 物 を 含 む 懸 濁 液 |                  |                   |               |            |                                 |               |            |            |               |            |                |                               |                  |              |                   |           |
| 実施例                     | 反応容器<br>の雰囲気     | 第一鉄塩水溶液           |               |            | 炭酸アルカリ水溶液                       |               |            | 水酸化アルカリ水溶液 |               |            |                | Fe <sup>++</sup> に対する<br>7%が比 | 反応濃度<br>(mol/l)  | 反応容器<br>の雰囲気 | 懸濁液の<br>温度<br>(℃) | 時間<br>(分) |
|                         |                  | 種類                | 濃度<br>(mol/l) | 使用量<br>(ℓ) | 種類                              | 濃度<br>(mol/l) | 使用量<br>(ℓ) | 種類         | 濃度<br>(mol/l) | 使用量<br>(ℓ) | 炭酸7%が<br>に対する比 |                               |                  |              |                   |           |
|                         |                  |                   |               |            |                                 |               |            |            |               |            |                |                               |                  |              |                   |           |
| 比較例                     |                  |                   |               |            |                                 |               |            |            |               |            |                |                               |                  |              |                   |           |
| 実施例 1                   | N <sub>2</sub> 流 | FeSO <sub>4</sub> | 1.33          | 15         | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 2.12          | 14         | NaOH       | 0.53          | 10         | 0.178          | 0.50                          | N <sub>2</sub> 流 | 53           | 120               |           |
| " 2                     | "                | "                 | 1.60          | 15         | "                               | 1.95          | 14         | "          | 0.37          | 10         | 0.135          | 0.60                          | "                | 55           | 100               |           |
| " 3                     | "                | "                 | 1.46          | 15         | K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>  | 2.35          | 14         | KOH        | 0.41          | 10         | 0.126          | 0.55                          | "                | 48           | 150               |           |
| " 4                     | "                | "                 | 1.33          | 15         | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 2.12          | 14         | NaOH       | 0.60          | 10         | 0.203          | 0.50                          | "                | 51           | 110               |           |
| 比較例 I                   | —                | FeSO <sub>4</sub> | 1.33          | 15         | Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> | 2.12          | 14         | NaOH       | 0.53          | 10         | 0.178          | 0.50                          | N <sub>2</sub> 流 | 53           | 120               |           |

| 実施例<br>及び<br>比較例 | ゲ－タ－イ－ト粒子の生成 |                      |      |      |                      |      |                    |             |             |             |
|------------------|--------------|----------------------|------|------|----------------------|------|--------------------|-------------|-------------|-------------|
|                  | 水溶性ケイ酸塩      |                      |      |      | 水溶性金属塩               |      |                    | 酸化反応        |             |             |
|                  | 種類           | Si換算<br>添加量<br>(原子%) | 添加時期 | 種類   | 元素換算<br>添加量<br>(原子%) | 添加時期 | 空気<br>通気量<br>(l/分) | 反応温度<br>(℃) | 反応pH<br>(—) | 反応時間<br>(分) |
| 実施例1             | ケイ酸ナトリウム     | 2.5                  | A    | —    | —                    | —    | 150                | 50          | 9.3         | 90          |
| “ 2              | “            | 1.5                  | A    | —    | —                    | —    | 180                | 53          | 9.4         | 90          |
| “ 3              | 四塩化ケイ素       | 1.5                  | A    | 硫酸亜鉛 | 5.0                  | B    | 160                | 52          | 9.4         | 80          |
| “ 4              | ケイ酸ナトリウム     | 1.0                  | A    | —    | —                    | —    | 130                | 57          | 9.4         | 100         |
| 比較例1             | —            | —                    | —    | —    | —                    | —    | 180                | 50          | 9.4         | 90          |

添加時期： Aは維持攪拌終了後であって、しかも、酸化反応前に添加。 Bは酸化反応終了後に添加。

【0110】

【表3】

| 実施例<br>及び<br>比較例 | ゲータイ特粒子粉末の特性 |                   |     |                           |       |                    |
|------------------|--------------|-------------------|-----|---------------------------|-------|--------------------|
|                  | 粒子形状         | 粒径                | 軸比  | BET<br>比表面積               | Si含有量 | 金属塩<br>元素換算<br>含有量 |
|                  |              | ( $\mu\text{m}$ ) | (-) | ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | (wt%) | (wt%)              |
| 実施例 1            | 粒状           | 0.016             | 1.0 | 203                       | 0.76  | —                  |
| " 2              | 粒状           | 0.020             | 1.0 | 211                       | 0.45  | —                  |
| " 3              | 粒状           | 0.017             | 1.0 | 218                       | 0.44  | Zn: 3.1            |
| " 4              | 粒状           | 0.016             | 1.0 | 215                       | 0.31  | —                  |
| 比較例 1            | 紡錘状          | 0.28              | 12  | 88                        | 0     | —                  |

#### 【0111】＜マグネタイト粒子粉末の製造＞

実施例5～8、比較例2及び3；

#### 【0112】実施例5

実施例1で得られた粒状ゲータイ特微粒子を含む反応液に、反応容器中に毎分50lの $\text{N}_2$ ガスを通気して非酸化性雰囲気とし、黄褐色沈殿物（沈殿物の量は粒状ゲータイ特微粒子に換算して1.78kgである。）を含む反応溶液中に、1.33mol/lの硫酸第一鉄水溶液7.5l（粒状ゲータイ特微粒子のFeに換算して50重量%に該当する。）を投入し、液温を85℃とした。次いで、10mol/lのNaOH水溶液を2.5l投入してpH値を12.8とし水酸化第一鉄コロイドを生成させ、引き続き、85℃で3時間加熱攪拌して黒色沈殿物を生成させた。

【0113】生成した黒色沈殿粒子は、常法により、濾別、水洗、乾燥、粉碎した。得られた黒色微粒子粉末は、X線回折の結果、マグネタイトであり、図2に示す電子顕微鏡写真（ $\times 30000$ ）から明らかな通り、軸比が1.0の粒状を呈した粒子からなり、粒子径が0.028 $\mu\text{m}$ 、幾何標準偏差値 $\sigma$ が0.82と粒度分布に優れたものであった。また、BET比表面積値が53.2 $\text{m}^2/\text{g}$ であり、粒状マグネタイト微粒子粉末に含まれるSiは0.51重量%であった。

#### 【0114】比較例2

毎分50lの $\text{N}_2$ ガスを通気して非酸化性雰囲気とした反応容器中に0.67mol/lの $\text{Fe}^{3+}$ を含む硫酸第二鉄水溶液20lと0.67mol/lの $\text{Fe}^{2+}$ を含む硫酸第一鉄水溶液10l（反応濃度は0.5mol/lに該当し、モル比で $\text{Fe}^{3+}:\text{Fe}^{2+}=2:1$ に該当する。）とを混合して55℃に昇温し、該混合鉄イオン溶液に85℃の2.665NのNaOH水溶液20l（NaOHは $\text{Fe}^{3+}$ 及び $\text{Fe}^{2+}$ に対し1当量に該当する。）を投入・攪拌し、引き続き、前記非酸化性雰囲気下、反応温度80℃で1時間加熱攪拌して黒色沈殿粒子を生成させた。

【0115】生成した黒色沈殿粒子は、常法により、濾別、水洗、乾燥、粉碎した。得られた黒色微粒子粉末は、X線回折の結果、マグネタイトであり、図5に示す電子顕微鏡写真（ $\times 50000$ ）から明らかな通り、軸比が1.0の粒状を呈した粒子からなり、粒子径が0.011 $\mu\text{m}$ 、幾何標準偏差値 $\sigma$ が0.43と粒度分布に劣るものであり、BET比表面積値は98.5 $\text{m}^2/\text{g}$ であった。

#### 【0116】実施例6～8、比較例3

被処理粒子の種類、反応温度マグネタイト微粒子を生成する反応における反応容器の雰囲気、第一鉄塩水溶液の種類、濃度及び使用量、水酸化アルカリ水溶液の種類、濃度及び使用量並びに反応温度を種々変化させた以外

は、実施例5と同様にしてマグネタイト粒子を生成した。  
\*示す。

【0118】

【0117】この時の主要製造条件及び諸特性を表4に\*

【表4】

| 実施例<br>及び<br>比較例 | マグネタイト粒子の生成  |                   |              |           |            |                  |           |            |           |     | マグネタイト粒子粉末の特性 |           |                        |                        |                    |
|------------------|--------------|-------------------|--------------|-----------|------------|------------------|-----------|------------|-----------|-----|---------------|-----------|------------------------|------------------------|--------------------|
|                  | 被処理粒<br>子の種類 | 第一鉄塩水溶液           |              | 水酸化アルカリ溶液 |            | 生成処理             |           |            | 平均<br>粒子径 | 軸比  | BET<br>比表面積   | 保磁力<br>Hc | 残留磁化<br>σ <sub>r</sub> | 飽和磁化<br>σ <sub>s</sub> | 120分後<br>の吸着容<br>量 |
|                  |              | 種類                | 添加量<br>(wt%) | 種類        | 懸濁液の<br>pH | 生成処理<br>の雰囲気     | 温度<br>(℃) | 時間<br>(時間) |           |     |               |           |                        |                        |                    |
| 実施例5             | 実施例1         | FeSO <sub>4</sub> | 50           | NaOH      | 12.2       | N <sub>2</sub> 流 | 85        | 3          | 0.028     | 1.0 | 53.2          | 170       | 10.5                   | 59.4                   | 0.25               |
| " 6              | " 2          | "                 | 52           | "         | 13.4       | "                | 90        | 3          | 0.026     | 1.0 | 60.4          | 155       | 10.8                   | 60.8                   | 0.28               |
| " 7              | " 3          | "                 | 50           | "         | 12.8       | "                | 85        | 3          | 0.025     | 1.0 | 58.1          | 135       | 9.7                    | 62.1                   | 0.28               |
| " 8              | " 4          | "                 | 53           | "         | 13.0       | "                | 85        | 3          | 0.020     | 1.0 | 68.2          | 100       | 8.8                    | 57.2                   | 0.23               |
| 比較例2             | *共沈法         | —                 | —            | —         | —          | —                | —         | —          | 0.011     | 1.0 | 98.5          | 3         | 0.3                    | 46.0                   | 0.20               |
| " 3              | 比較例1         | FeSO <sub>4</sub> | 50           | NaOH      | 12.4       | N <sub>2</sub> 流 | 85        | 3          | 0.18      | 1.0 | 18.2          | 119       | 14.0                   | 74.5                   | 1.25               |

【0119】

末は、前出実施例に示した通り、BET比表面積値が大

【発明の効果】本発明に係る粒状マグネタイト微粒子粉 50 きく、しかも、粒度分布に優れた粒状マグネタイト微粒

子粉末である。

【0120】従って、本発明に係る粒状マグネタイト微粒子粉末は、磁性インク用、磁性トナー用材料粒子粉末として好適である。

【0121】また、本発明に係る粒状マグネタイト微粒子粉末は、大気やガス中の硫黄酸化物、硫化水素及び窒素酸化物等の吸着剤、脱臭剤として好適であり、また、各種触媒用の材料粉末としても好適である。

【0122】尚、本発明に係る粒状マグネタイト微粒子粉末は、樹脂と混練して樹脂成形物とする場合やビヒクル中に混合分散して塗料とする場合の分散性にも優れているので着色顔料用の粒状マグネタイト微粒子粉末として好適である。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1で得られた粒状ゲータイト微粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真(×50000)で

ある。

【図2】 実施例5で得られた粒状マグネタイト微粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真(×30000)である。

【図3】 実施例6で得られた粒状マグネタイト微粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真(×30000)である。

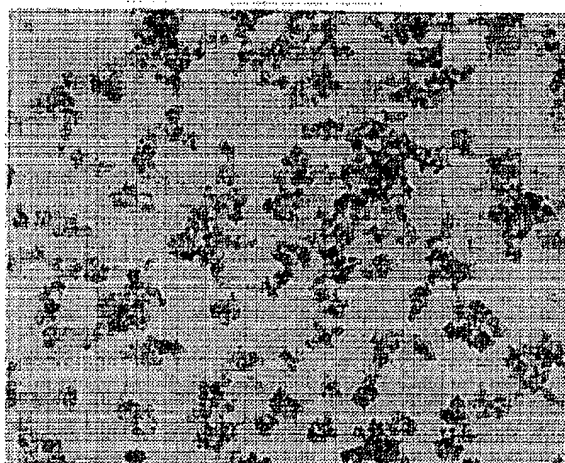
【図4】 比較例1で得られた紡錘状ゲータイト粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真(×30000)である。

【図5】 比較例2で得られた粒状マグネタイト粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真(×50000)である。

【図6】 比較例3で得られた粒状マグネタイト粒子粉末の粒子構造を示す電子顕微鏡写真(×50000)である。

【図1】

図面代用写真



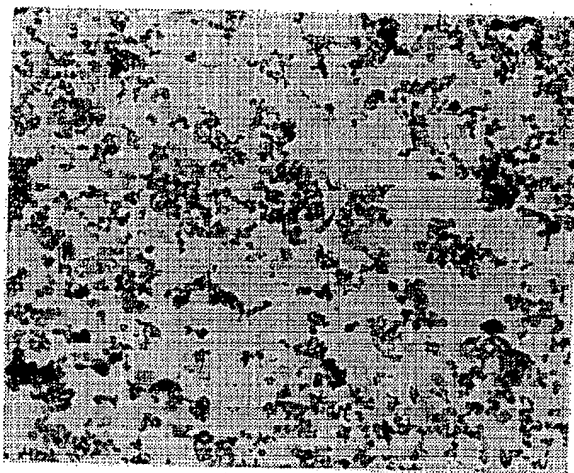
写真

(×50000)



【図2】

図面代用写真

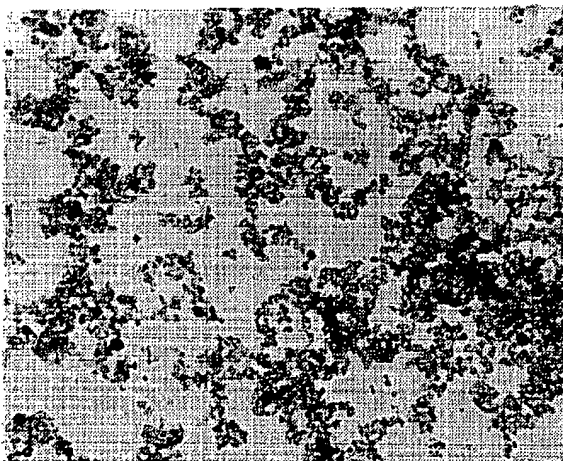


写真

(×30000)

【図3】

図面代用写真



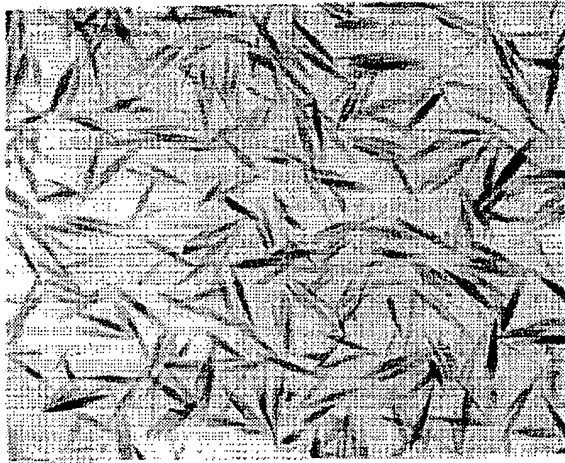
写真

(×30000)

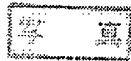
BEST AVAILABLE COPY

【図4】

図面代用写真

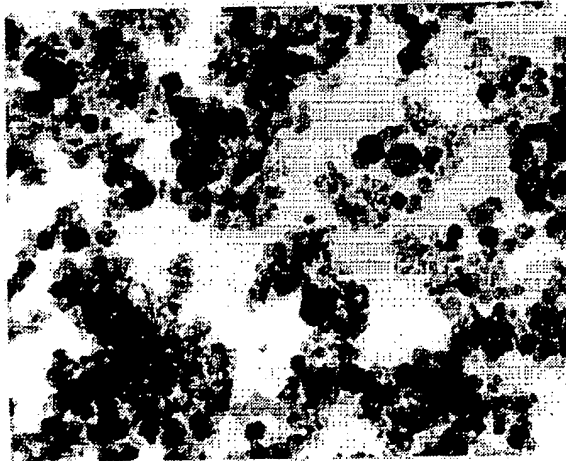


(×30000)

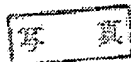


【図5】

図面代用写真



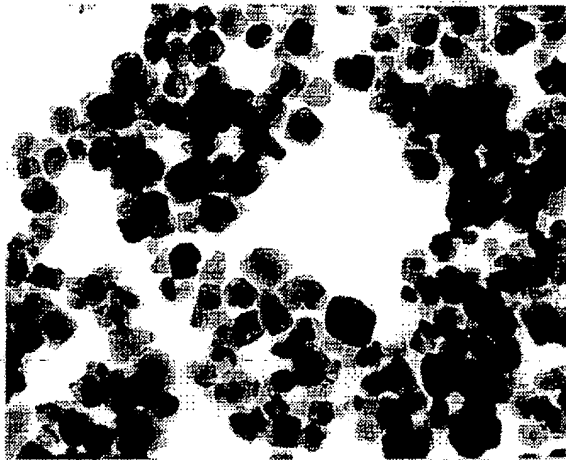
(×50000)



BEST AVAILABLE COPY

【図6】

図面代用写真



写真

(×50000)

BEST AVAILABLE COPY